解説

粉末冶金法を利用したポーラス金属の製造プロセスおよび気孔構造制御

小橋 眞*

名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町 1.

Processing and Pore Morphology Control of Porous Metals by Powder Processing Route

Makoto KOBASHI

Dept. Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, 1 Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan.

Received November 1, 2016; Revised December 18, 2016; Accepted December 19, 2016

ABSTRACT

Porous metals exhibit various unique physical and mechanical properties, such as low bulk density and high strain energy absorbing capability. The optimum shape of the pores (cell morphology and topology) depends on the required properties. In this paper, two processing methods (precursor method and reactive precursor method) and some attempts to control the cell structure are discussed. Porous aluminum alloys are fabricated by the precursor method. In this method, powder compacted precursor consisting of aluminum and titanium hydride powders are prepared. Upon heating the precursor, titanium hydride decomposes and releases hydrogen gas at around the melting point of aluminum. Then the hydrogen gas produces many pores in aluminum. As for the reactive precursor method, the precursors are made by blending at least two kinds of reactive elemental powders (e.g. aluminum and titanium powders). Closed, flat-disc, open, bimodal-sized and high-porosity open pores are currently achieved by the reactive precursor method.

KEY WORDS

porous metal, metallic foam, combustion reaction, heat of reaction, light material

1 緒 言

ポーラス材料は、内部に多量の気孔を含有し、低比重、高比剛性（曲げ、ねじり）、衝撃吸収能、制振性、流体透過性（連通気孔の場合）等の緻密材では得ることができないユニークな性質を示す。これまで、ウレタンフォームのようにポーラス構造を利用した有機系素材は、広く利用されているが、2000年ごろを境にして、ポーラス金属に関する研究報告が急速に増加した。ポーラス金属の魅力は、単に「気孔が存在するから軽量である」という単純なものではなく、気孔の形により性能が大きく変化し、多様な機能を素材に付与することができる点にある。Table 1 に様々な気孔構造とその構造により発現する機能とアプリケーションを示す¹⁾。例えば、等方性の独立気孔は、かさ密度が1.0以下で水に浮くような軽量部材となり、同時に、高い衝撃エネルギー吸収能を示す²⁾。Fig. 1 に典型的なポーラス金属の圧縮応力-ひずみ曲線を示す。ポーラス金属に圧縮荷重を負荷すると、固体部

（セル壁部）の曲げ・座屈により全体の変形が進む。そのため、一定の圧縮応力でひずみが増大する変形領域を持つ。この時の一定の圧縮応力をプラトー応力（ σ_p ）と呼び、この変形領域をプラトー領域と呼ぶ。プラトー応力は、ポーラス金属の圧縮強度を表す指標として使われ、JIS^{3,4)}、DIN⁵⁾およびISO規格⁶⁾では、20~30%あるいは20~40%のひずみ範囲の圧縮応力の平均値として規定されている。プラトー領域を持つというユニークな圧縮変形挙動により、ポーラス金属は、高いエネルギー吸収能を示す。次に、気孔が一方に伸長し、その配向が揃っているとロータス（れんこん）型と呼ばれる。特に部材全体を直管状の気孔が貫通する時、流体透過性を示すようになり、熱交換器などへの利用が可能になる。反対に気孔がへん平で、その配向が揃い層状になっていると熱伝導率が異方性を示し、気孔のへん平な面に垂直な方向への熱伝導率が低く、断熱効果を示す。さらに、スポンジ構造の連通気孔型ポーラス金属は、異材と組み合わせて利用することが容易であり、電池の電極などに利用されている。ポーラス金属の表面積は気孔サイズに反比例するので、気孔サイ

* Corresponding author, E-mail: kobashi@numse.nagoya-u.ac.jp

Table 1 Various pore morphology of porous metals and their unique functions.

Category	Closed cell (Equi-axed)	Lotus cell (uni-directional)	Flat cell (Lamellar)	Open cell (Sponge)	Open cell (Nano)
Cross-section
Function and application	Lightweight structures, Sandwich cores, Strain isolation, Mechanical damping, Vibration control, Consumable cores for casting, Electrical screening	Mechanical damping, Vibration control, Acoustic absorption, Heat exchangers	Mechanical damping, Vibration control, Heat shields	Lightweight structures, Sandwich cores, Strain isolation, Acoustic absorption, Heat exchangers, Biocompatible inserts, Filters, Electrodes, Catalyst carriers	Electrodes, Catalyst carriers, Filters

Fig. 1 Typical stress-strain curve for porous metals.

Fig. 2 Schematic illustration of precursor process for porous aluminum.

ズをミリスケール (10^{-3} m) からナノスケール (10^{-9} m) に微細化させれば、ポーラス材料としての表面積は 10^6 倍に拡大する。このため、ナノスケール孔を持つポーラス金属は、触媒やスーパーキャパシタ電極として優れた性能を示す⁷⁾。

著者は、アルミニウム粉末と発泡助剤粉末からポーラスアルミニウムを作製するプロセス（プリカーサ法）、および、元素粉末間の化学反応とその反応熱を利用・制御したポーラス金属の気孔構造制御（反応プリカーサ法）に取り組んでいる。後者である元素粉末間の発熱反応を利用するプロセスは、燃焼合成反応として古くから知られているが、この方法は生成物に空隙が多く残存し、バルク体を作製する上では課題となっていた。著者らは、空隙の生成を積極的に利用して、その量と形状を制御することに取り組み、ポーラス金属の製造プロセスとしての可能性を検討している。そこで、本稿では、プリカーサ法、および、反応プリカーサ法によるポーラス金属の製造プロセスについて解説する。

2 プリカーサ法によるポーラスアルミニウムの製造

本章では、ポーラスアルミニウムの作製方法としてアルミニウム粉末を原料とするプリカーサ法について解説する。プリカーサ法では、Fig. 2に示すように、まず金属粉末と発泡助剤粉末を混合し、熱間圧粉、または、押出しなどの加工に

よりプリカーサと呼ばれる緻密な粉末成型体を作製する。ポーラスアルミニウムを作製する場合には、発泡助剤として水素化チタン (TiH_2) 粉末を利用することが多い。水素化チタンは約 450°C から次式に示す分解反応により、水素ガスを放出することが知られている。

プリカーサの加熱をアルミニウムあるいはアルミニウム合金の融点付近まで続けると、 TiH_2 から解離した水素が気泡となり、高い気孔率（最大 90 vol% 程度）を持つポーラスアルミニウムが製造できる。この方法では、試料外表面には、スキン層という気泡を含まない緻密な金属層が形成される。一例として、Al-7Si 粉末 ($< 300\ \mu\text{m}$) に TiH_2 粉末 ($< 45\ \mu\text{m}$) を 1.0 mass% 添加して混合した後に、熱間圧粉 ($773\ \text{K}$, $160\ \text{MPa}$) により作製したプリカーサの発泡挙動を示す。Fig. 3 は、プリカーサを $883\ \text{K}$ で加熱し、一定時間保持した後に、冷却した試料の断面を示す。加熱保持により、気孔が形成し、比較的長時間 ($240\sim 600\ \text{s}$ の間)、気孔が安定して保持されることを示している。次に、Fig. 4 にプリカーサを中空型の内部に設置して、加熱・発泡した後の状態を示す。複数のプリカーサを一つの鋼製型の内部に設置して加熱しても、最終的

Fig. 3 Cross-section of foamed precursors heated for 60~600 s at 883 K.

Fig. 4 Porous aluminum foamed in molds.

には全てのプリカーサが一体化し、発泡前のプリカーサの形状に全く依存しない気孔分布を持つポーラスアルミニウムが製造できる。また、星形金型の中央にプリカーサを設置し (Fig. 4下段 点線部分)、加熱した場合には、プリカーサは膨張し、星形金型の先端部まで、ポーラスアルミニウムが充填する。このように任意の形状の金型内でプリカーサを発泡させることにより、ポーラス構造部材をネットシェイプで製造することができる。

3 反応プリカーサ法

3.1 反応プリカーサ法の概要

著者らは、元素粉末間の化学反応とその反応熱を利用・制御したポーラス金属の合成プロセスおよび気孔構造制御 (メゾ構造制御) に取り組んでいる⁸⁻¹⁶⁾。このプロセスは、燃焼合成反応^{17,18)}として古くから知られており、簡便に高融点化合物を合成することができる長所を持つ。ただし、燃焼合成

は、生成物に空隙が多く残存し、緻密なバルク体を作製する上では課題であった。ここでは、空隙の生成を積極的に利用 (促進) して、その量と形状を制御することに取り組み、ポーラス金属の製造プロセスとしての可能性を検討した結果を示す。

化学反応を利用するプロセスは、Fig. 5に示すように2種類以上の異なる元素粉末 (例えば Al と Ti) を混合し、圧粉成形したものをプリカーサとして用いる。プリカーサを加熱することにより燃焼合成反応を誘起し、化合物 (例えば Al_3Ti) を合成する。この時、反応熱により生成物の温度が上昇するが、反応熱による試料の最高温度 (Peak temperature) が生成物の融点を超えると、もともとプリカーサの中に存在する雰囲気ガスが生成物中に閉じ込められ独立気孔が生成する。詳細は後述するが、反応時に原料粉末からガス成分 (表面吸着および内部固溶ガス成分) が放出されると気孔率の高いポーラス構造が得られる。反対に、最高温度が生成物の融点以下であれば、原料粉末間の生成物が固相状態で成長し、反応が完了した後は、生成物が連結した構造の連通気孔 (オープンセル) 型ポーラス構造が形成される。このように気孔形態は、反応熱量、試料の最高温度、反応時に生成する液相量により大きく変化する。そこで、次節以降は、発熱助剤や吸熱助剤を添加して反応熱量を制御し、気孔形態を独立気孔型または連通気孔型に制御した取り組みを紹介する。

3.2 発熱助剤添加による独立気孔の形成プロセス

本節では、Al-Ti 間反応を利用した独立気孔の形成例について紹介する。Fig. 6に反応プリカーサ法による Al-Ti 系ポーラス材料作製の模式図を示す。Al-Ti 系試料では、以下に示す反応を利用する。

Fig. 5 Schematic illustration of reactive precursor method for synthesizing open-cell and closed cell structures.

Fig. 6 Schematic illustration of reactive precursor method for porous Al-Ti alloys.

Fig. 7 Combustion behavior and temperature profile during Al-Ti reaction with exothermic agent. Sequential photos (a)~(e) represent points indicated by arrows in time-temperature chart.

x は原料粉末混合体における Al/Ti モル混合比である。上式のように、 $x \geq 3$ の時、 Al_3Ti が反応熱を伴い生成する。また、反応熱量の制御のために、次式に示す B_4C とチタンを発熱助剤として添加する。

発熱助剤粉末は、 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}$ 母相中に TiB_2 、 TiC 粒子生成量が 5~15 vol% となるように秤量して添加した。発熱助剤粉末の添加により、燃焼合成反応時の試料の最高温度が上昇し、燃焼合成による発泡を促進する。この効果に加えて、反応時に生成する TiB_2 、 TiC 粒子が溶融状態の試料中に分散して液相の見掛けの粘性が向上し気孔が安定する効果もある。

Fig. 7 に Al/Ti モル比 4、発熱助剤添加量 10 vol% の試料について Al-Ti 系ポーラス材料の燃焼合成の様子と温度履歴を示す。なお、使用した原料粉末の粒径は Al 粉末、Ti 粉末ともに $45 \mu\text{m}$ 以下で、プリカーサは圧力 165 MPa で成形した。また、加熱雰囲気は Ar 雰囲気とした。温度履歴から Al の融点付近で温度が急激に上昇し、 Al_3Ti の融点付近で温度のピークを迎えていることが分かる。燃焼合成反応中の試料は、自己発熱で赤熱し、膨張して外形状が球形になる。その後は、外形状に大きな変化は見られない。Al と Ti の燃焼合成反応は Al の融点付近（約 660°C ）で開始することが知られており^{19,20)}、Fig. 7 の温度履歴はこれらの報告とよく一致する。また、最高温度が Al_3Ti の融点に達していることから、反応熱によって気孔の生成、成長に必要な液相が生じていると判断される。燃焼合成反応時の気孔の形成過程を観察するために、燃焼合成反応中の試料を X 線で透過した結果を Fig. 8 に示す。燃焼合成反応の開始とともに、微細な気孔が形成し、反応開始から約 400 ms でほぼ、プリカーサの膨張は停止し、試料内部で気孔の合体成長が生じることがわかっている²¹⁾。

原料粉末の固化成形体（プリカーサ）を加熱して Al と Ti の発熱反応を誘起すると、Fig. 9 に示すように粉末表面に吸着した水素や、粉末中に固溶した水素がガス化し、気孔を生成することがわかっている。同様の気孔生成メカニズム

Fig. 8 X-ray transparent images of foaming behavior for Al-Ti precursor with exothermic agent.

Fig. 9 Schematic illustration of gas-generation mechanism.

Table 2 Composition of C, O and H in Ni, Al, Ti powder.

	C	O	H
Ni powder	0.060	0.13	0.0055
Al powder	0.003	0.26	0.00078
Ti powder	0.006	0.33	0.0066

Unit: mass%

Table 3 Gas composition in the pores.

Gas	H_2	CH_4	Ar	N_2, CO	Total
mass%	68.7	19.6	8.7	3.0	100

は Yi らによっても報告されている¹⁹⁾。Al-Ni 間の燃焼合成反応を利用した発泡プロセスで、原料粉末に含まれている（表面吸着および内部固溶）水素、酸素、炭素の定量分析と気孔内のガス組成を定量分析した結果をそれぞれ Table 2 および Table 3 に示す。気孔内のガス成分の 68 mass% が H_2 であり、原料粉末表面の結晶水、または、粉末内部に固溶していた水素が発泡の重要な因子であると推定される。

Fig. 10 に Al/Ti モル比 = 3~10、発熱助剤添加量 0~15 vol% のプリカーサを用いて作製した $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Ti}$ 複合ポーラス材料の断面写真を示す。発熱助剤を添加しない場合は、Al/Ti モル比が 5 の試料が最も高い気孔率（63%）を示した。Al/Ti モル比が 10 の試料では、気孔の生成が少ないが、これは、Al/Ti モル比の増加によって十分な発熱が得られず、 H_2 ガスの発生が不十分だったためである。一方、発熱助剤を添加すると、Al/Ti モル比 = 3~10 の全ての組成で気孔率が上昇した。

Fig. 10 Cross sections of Al/Al₃Ti porous composites synthesized from precursors of various Al/Ti mole ratios and exothermic powder additions. (Al/Ti mole ratio: 3~10, exothermic powder addition: 0~15 vol%).

添加量 10, 15 vol% では Al/Ti モル比 = 10 でも 60% 以上の気孔率を示し、全体に 80% 近くの高い気孔率が得られた。このように、広い Al/Ti 組成で発熱助剤が気孔率向上に有効であることが明らかである。

4 連通気孔型ポーラス材料の合成

ここでは燃焼合成の原料として Ti 及び B₄C 粉末を用いて、次式に示す反応により、TiB₂, TiC/Ti 複合材料を合成し、気孔形態を制御する方法について述べる。

$x(>3)$ は Ti と B₄C のモル混合比で、この Ti が母相となり、その中に TiB₂, TiC 粒子が分散する微視組織を呈する。ここでは、連通気孔を形成する目的で、燃焼合成による温度上昇を制御する材料として、反応には関与せず反応熱を吸収する物質を吸熱助剤として用い、吸熱助剤が気孔形態に及ぼす影響について述べる。まず、原料粉末 (Ti: <45 μm, B₄C: <45 μm) をモル混合比が Ti/B₄C = 3~10 となるように秤量した後、吸熱助剤粉末として TiB₂ 粒子 (63 μm) または SiC 粒子 (<15 μm, <40 μm, <150 μm) を試料全体の 0~15 vol% となるように添加した後に、乳鉢を用いて十分に混合した。この混合粉末約 5 g を直径 15 mm の円柱状に圧粉成形した。圧粉体を高周波誘導炉内に設置し、アルゴン雰囲気下で加熱して燃焼合成反応を誘起した。

Fig. 11 に Ti/B₄C モル混合比 3、吸熱助剤非添加の粉末組成で作製した試料の燃焼合成反応後の断面写真を示す。Ti/B₄C モル混合比が 3 の時は、セル壁部分は高融点であるセラミックス (TiB₂, TiC) のみであるものの、反応熱量も高く、試料の中央部分では、数 mm を超えるような粗大な空隙が生成した。これは、反応過程で生成した融液が凝集したことによる。そこで、吸熱助剤として TiB₂ 粒子を添加した試料の断面写真を Fig. 12, 13 に、燃焼合成反応時の試料の温度変化を Fig. 14 に示す。吸熱助剤として TiB₂ を添加することにより、燃焼合成反応時の温度上昇が抑制され、気孔形態も微細

Fig. 11 Cross section of porous TiB₂/TiC composite without endothermic agent.

Fig. 12 Cross sections of porous TiB₂/TiC composites with endothermic agent additions of 0~15 vol%.

な連通気孔に変化することが理解できる。また、吸熱助剤として粒子サイズの異なる SiC を用いた例を Fig. 15 に示す。吸熱助剤の粒径を微細化することにより、燃焼合成後の試料の気孔サイズも微細化する。

Fig. 16 に Ti/B₄C モル混合比を 3~10、吸熱助剤 (TiB₂) 添加量を 0~15 vol% で変化させた試料の気孔形態を示す。発熱助剤の例と同様に、この場合も広い Ti/B₄C モル混合比で、

Fig. 13 Pore structures of porous TiB_2/TiC composites with endothermic agent additions of 0~15 vol%.

Fig. 14 Temperature change of specimens with endothermic agent powder addition (Vf: 0-15%).

吸熱助剤を添加することにより、微細な連通気孔が形成することが明らかである。

5 反応法により合成できる様々な気孔形態

Fig. 17 に反応プリカーサ法により製造したポーラス金属の様々な気孔形態を示す。前章までに示したように独立型や連通型の気孔だけでなく、様々な気孔形態を得ることができる。プリカーサの一端部のみを加熱して、燃焼合成反応を自己伝播させる自己伝播モードにより、扁平気孔を形成することもできる。また、スペーサー粒子（燃焼合成後に除去可能

Fig. 15 Pore structures of porous TiB_2/TiC composites with endothermic agent additions of various sizes.

Fig. 16 Pore structures of porous $\text{TiB}_2/\text{TiC}/\text{Ti}$ composites with various $\text{Ti}/\text{B}_4\text{C}$ blending ratios and volume fractions of endothermic agent (TiB_2).

Fig. 17 Varieties of pore structures achieved by reactive precursor method.

な粒子)を用いると、燃焼反応により形成する連通孔に加えて、スパーサー除去により気孔が形成されるので、大小2つの気孔径を持つ階層構造ポーラス金属を得ることができる²²⁾。中空部材内部で反応を誘起すれば、中空部材内部にポーラス金属が充填する部材を得ることも可能である。

6 ま と め

粉末冶金プロセスによるポーラス金属の製造方法、および、気孔構造の制御について述べた。ブリカーサ法は、既に多くの研究実績があり、信頼性の高いポーラス金属の製造方法であるが、その適用範囲がアルミニウム合金にかぎられていて、高融点化合物のような物質への適用ができない。また、気孔構造も独立気孔に限定される。著者らが開発した反応ブリカーサ法は、金属間化合物やセラミックなど、高融点化合物への適用が可能であり、また多様な気孔構造が得られる。今後は、個々のアプリケーションに特化した気孔構造の最適化に関するプロセス開発を行っていく予定である。

文 献

- 1) M. F. Ashby, A. G. Evans, N. A. Fleck, L. J. Gibson, J. W. Hutchinson, H. N. G. Wadley: *Metal Foams: A Design Guide*, Butterworth-Heinemann, (2000) 3-5.
- 2) N. Kanetake: *Sosei to kakou*, **586** (2009) 1004-1008.
- 3) Japanese Standard Association: Compression test for porous metals and cellular metals, JIS H7902, (2008).
- 4) Japanese Standard Association: High speed compression test for porous metals and cellular metals, JIS H7904, (2012).
- 5) Deutsches Institut für Normung: Compression test of metallic cellular materials DIN 50134, DIN, (2008).
- 6) ISO International Standard: Compression test for porous and cellular metals ISO 13314, (2011).
- 7) X. Y. Lang, A. Hirata, T. Fujita, M. W. Chen: *Nature Nanotechnology*, (2011) <http://dx.doi.org/10.1038/NNANO.2011.13>.
- 8) M. Kobashi, S. Miyake, N. Kanetake: *Intermetallics*, **42** (2013) 32-34.
- 9) Y. Arakawa, M. Kobashi, N. Kanetake: *Intermetallics*, **41** (2013) 22-27.
- 10) M. Kobashi, S. Murata, N. Kanetake: *J. Materials Science Research*, **1** (2012) 1-10.
- 11) Y. Arakawa, M. Kobashi, N. Kanetake: *Materials*, **5** (2012), 1267-1274.
- 12) M. Kobashi, Y. Kamiya, N. Kanetake: *Materials Science & Engineering A*, **556** (2012) 388-394.
- 13) Y. Arakawa, M. Kobashi, N. Kanetake: *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **75** (2011) 379-385.
- 14) M. Kobashi, N. Kanetake: *Materials*, **3** (2010) 3939-3947.
- 15) M. Kobashi, N. Inoguchi, N. Kanetake: *Intermetallics*, **18** (2010) 1102-1105.
- 16) M. Kobashi, N. Inoguchi, N. Kanetake: *Intermetallics*, **18** (2010) 1039-1045.
- 17) A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya: *Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Inorganic Compounds*, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **204** (1972) 366-369.
- 18) A. G. Merzhanov: *International Chemical Engineering*, **20** (1980) 150-171.
- 19) H. C. Yi, A. Petric, J. J. Moore: *J. of Materials Science*, **27** (1992) 6797-6806.
- 20) P. Shen, B. Zou, S. Jin, Q. Jiang: *Materials Science and Engineering A*, **454-455** (2007) 300-309.
- 21) Y. Arakawa, C. Jiménez, F. García-Moreno, J. Banhart, A. Racke, M. Kobashi, N. Kanetake: *Procedia Materials Science*, **4** (2014) 268-272.
- 22) M. Kobashi, S. Miyake, N. Kanetake: *Intermetallics*, **42** (2013) 32-34.